

УДК 66.013.8

СНИЖЕНИЕ ВЫБРОСОВ ОКСИДОВ АЗОТА ПРИ РАБОТЕ КОТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК

канд. техн. наук В.И. СЕМЕНОВ; В.А. ДРОНЧЕНКО
(Полоцкий государственный университет)

Рассматривается остро стоящая проблема загрязнения атмосферы при работе котельных установок – снижение выбросов оксидов азота. Проведенные исследования позволили получить зависимости изменения относительной длины и температуры факела от влагосодержания топлива. Разработаны рекомендации по уменьшению образования оксидов азота при сжигании топлива с добавлением эмульсии, полученной на основе отработавших нефтесодержащих продуктов с помощью ударных волн, возникающих при работе пневматического излучателя.

Ключевые слова: котельные установки, выбросы оксидов азота, длина и температура факела, эмульсии, пневматический излучатель.

Введение. Проблема защиты окружающей среды сегодня привлекает внимание не только ученых, но и широкой общественности во всем мире. В атмосферу городов выбрасывается свыше 850 млн тонн оксидов азота NO_x . Не последнюю роль в этом играют выбросы, которые образуются в результате сгорания топлива в котельных установках. На предприятиях также накапливаются значительные объемы отработавших нефтесодержащих продуктов и растворов технических моющих средств. Это объясняется необходимостью привлечения значительных финансовых затрат на приобретение оборудования и внедрение технологий для комплексной переработки и утилизации этих отходов. Для большинства малых и средних предприятий это является сложной и не всегда выполнимой задачей. Часто предприятия с целью утилизации отработавших нефтесодержащих продуктов сжигают их в специальных установках, что требует дополнительного расхода топлива, приводит к загрязнению окружающей среды и нерациональному использованию ресурсов.

В Полоцком государственном университете проводятся исследования с целью разработки технологии приготовления мелкодисперсной эмульсии с высокой стабильностью из отработавших нефтесодержащих веществ и растворов технических моющих средств. Полученная эмульсия может использоваться в качестве добавки к топливу для котельных установок [1; 2]. При приготовлении эмульсии поверхности раздела двух несмешивающихся жидкостей разрушаются ударными волнами, возникающими во время работы пневматического излучателя. Использование этой технологии позволяет решить проблему охраны труда и здоровья работников предприятий от вредного воздействия токсичных и пожароопасных материалов, что делает проводимую работу актуальной и является ее целью – снижение выбросов в атмосферу оксидов азота за счет добавления к топливу эмульсии из отработавших нефтесодержащих продуктов.

Методы исследования и приборы для экспериментальных исследований. Концентрация NO и NO_2 в дымовых газах измерялась при помощи анализатора «Testo-350» (рис. 1). Характеристики анализатора дымовых газов представлены в таблице.

Температура факела измерялась при помощи платинородиевой термопары ТПР, имеющей диапазон измерения температуры от 1000 до 1800 °С и пределы допускаемых отклонений измеряемой температуры Δt , равные $\pm 0,005 \cdot t$. По совокупности свойств платинородиевые сплавы являются уникальными материалами для термопар. Их основное свойство – хорошее сопротивление газовой коррозии, особенно на воздухе при высоких температурах. Размеры факела пламени измеряли с помощью модели стальной линейки, помещенной в топку котла.



Рисунок 1 – Анализатор дымовых газов «Testo-350»

Характеристики анализатора дымовых газов

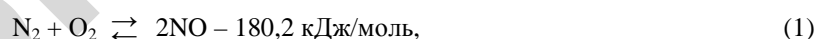
Показатели	Измерение NO	Измерение NO_2
Диапазон измерений	0 ... +4.000 ppm NO	0 ... +500 ppm NO_2
Погрешность	$\pm 5\%$ от изм. знач. (+100 ... +1.999 ppm NO) $\pm 10\%$ от изм. знач. (+2.000 ... +4.000 ppm NO) ± 5 ppm NO (0 ... +99 ppm NO)	$\pm 5\%$ от изм. знач. (+100 ... +500 ppm NO_2) ± 5 ppm NO_2 (0 ... +99 ppm NO_2)
Разрешение	± 1 ppm NO (0 ... +4.000 ppm NO)	± 0.1 ppm NO_2 (0 ... +500 ppm NO_2)

Механизм образования оксидов азота и их влияние на человека. При горении топлива вследствие высокой температуры пламени азот воздуха становится реакционноспособным и, соединяясь с кислородом, образует оксиды типа NO, NO₂ и N₂O. При этом монооксид азота NO составляет 90...95% от суммы всех оксидов азота [3; 4]. На образование диоксида азота NO₂ при коэффициенте избытка воздуха 1,1 и температуре газов 200 °С требуется 35 минут, поэтому он практически не образуется в газовом тракте котла. Геминитрид N₂O термически неустойчив, а доли димера диоксида N₂O₄ и триоксида N₂O₃ очень малы, чтобы их учитывать при исследовании токсичных выбросов котлов.

Монооксид азота NO не раздражает дыхательные пути, поэтому человек может его не чувствовать. При вдыхании NO он связывается с гемоглобином, образуя нестойкое нитрозосоединение, быстро переходящее в метгемоглобин, который не может обратимо связывать кислород и, таким образом, выходит из процесса его переноса. Концентрация метгемоглобина в крови 60...70% считается летальной. Но такое предельное значение может возникнуть только в закрытых помещениях. Однако по мере удаления от котельных установок и рассеивания дымового факела происходит доокисление NO до NO₂ свободным кислородом (озоном) атмосферы, поэтому массовый выброс оксидов азота целесообразно рассчитывать по NO₂. В газовых выбросах энергетических котельных установок концентрация NO₂ составляет 0,2...1,2 г/м³ [4]. Диоксид азота сильно раздражает слизистые оболочки дыхательных путей. Вдыхание ядовитых паров диоксида азота может привести к отравлению. Диоксид азота вызывает сенсорные, функциональные и патологические эффекты [5; 6].

К сенсорным эффектам можно отнести обонятельные и зрительные реакции организма на воздействие NO₂. Даже при малых концентрациях, составляющих всего 0,23 мг/м³, человек ощущает присутствие этого газа. Эта концентрация является порогом обнаружения диоксида азота. Однако способность организма обнаруживать NO₂ пропадает после 10 минут вдыхания. Кроме того, NO₂ ослабляет ночное зрение – способность глаза адаптироваться к темноте. Этот эффект уже наблюдается при концентрации 0,14 мг/м³, что ниже порога обнаружения [5; 6]. Функциональным эффектом, вызываемым диоксидом азота, является увеличение усилий, затрачиваемых на дыхание. Эта реакция наблюдалась у здоровых людей при концентрации NO₂ всего 0,056 мг/м³, что в четыре раза ниже порога обнаружения. Люди с хроническими заболеваниями легких испытывают затрудненность дыхания уже при концентрации NO₂, составляющей 0,038 мг/м³ [5; 6]. Патологические эффекты проявляются в том, что NO₂ делает человека более восприимчивым к патогенам, вызывающим болезни дыхательных путей [6]. У людей, подвергшихся воздействию высоких концентраций диоксида азота, чаще наблюдаются такие заболевания, как катар верхних дыхательных путей, бронхиты, круп и воспаление легких. Кроме того, диоксид азота, попадая в организм человека, при контакте с влагой образует азотистую и азотную кислоты, которые разъедают стенки альвеол легких. Некоторые исследователи считают, что в районах с высоким содержанием в атмосфере диоксида азота наблюдается повышенная смертность от сердечных и раковых заболеваний. Диоксид азота представляет собой опасность для здоровья человека, даже если его концентрация в воздухе меньше максимально допустимой эмиссионной концентрации, особенно при длительном действии.

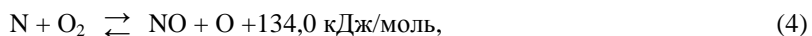
Образование NO при высокотемпературном окислении азота воздуха происходит по радикально-цепному механизму через атомы N и O. Брутто-реакция образования NO [3; 4] может быть выражена как



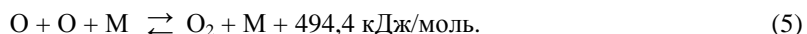
а полная цепная схема этой реакции представляется следующим образом:
иницирование:



образование цепи:



обрыв цепи:



Скорость реакции (1), согласно работам [3; 4], имеет вид

$$\frac{dC_{\text{NO}}}{d\tau} = \frac{5 \cdot 10^{11}}{\sqrt{C_{\text{O}_2}}} \exp\left[\frac{86000}{RT}\right] \cdot \left\{ C_{\text{O}_2} C_{\text{N}_2} \frac{64}{3} \exp\left[-\frac{43000}{RT}\right] - C_{\text{NO}}^2 \right\}, \quad (6)$$

где O₂, N₂ и NO – мгновенные концентрации компонентов реакции; τ – время протекания реакции, с; T – температура в зоне реакции.

Кроме термической диссоциации паров воды на водород и кислород ($2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$), возможна диссоциация воды на водород и гидроксил ($2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}$). При горении положительные ионы взаимодействуют с нейтральными молекулами, в результате чего образуются свободные радикалы. Выделяющейся при этом энергии достаточно для расщепления молекулы воды, что во много раз ускоряет реакцию окисления. Ускорение процесса объясняется суммарной реакцией ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$), в результате которой появляется легковоспламеняющийся водород. Атомарный водород – активный восстановитель, способный уменьшить концентрацию NO. Кроме того, взаимодействие водяного пара с углеродом ($2\text{C} + \text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{CO} + 2\text{H}_2 + \text{CO}_2$) снижает концентрацию атомарного кислорода, что также приводит к снижению образования NO_x [4].

Доля оксидов азота в отработавших газах котла растёт при коэффициенте избытка воздуха 1,15...1,20, далее падает за счёт снижения температуры среды в топке из-за разбавления дымовых газов воздухом [4].

Исследование факторов, влияющих на образование оксидов азота при сжигании углеводородного топлива. Оксиды азота при высокой температуре образуют ряд термодинамической устойчивости: NO, N_2O , NO_2 , N_2O_3 , N_2 . В образовании оксидов участвуют как азот воздуха, так и органические соединения азота с топливом. На образование оксидов азота влияют катализаторы – различные соединения минеральной или минерально-органической составляющей топлива [7]. К увеличению образования NO_x приводят рост мощности горелок и нагрузки котла, а также повышение температуры среды в топке.

Как показали результаты исследований (например, [3; 4; 7]), частичная рециркуляция дымовых газов в топочной камере является одним из эффективных методов подавления выбросов NO_x . В этом случае дымовые газы на выходе из котла забираются и подаются в топку либо через шлицы под горелками, либо через кольцевой канал вокруг горелок, либо путем подмешивания газов в воздух перед газовыми горелками. Последний способ ввода рециркулирующих газов обеспечивает наибольшее снижение температуры в зоне горения. Рециркуляция дымовых газов наряду с уменьшением температуры в топке приводит к снижению концентрации кислорода, т.е. к увеличению зоны горения и более эффективному охлаждению этой зоны топочными экранами. Подмешивая до 20...25 % продуктов сгорания в воздух, удается снизить содержание NO_x на 20...35 %.

В долю вредных выбросов в составе дымовых газов также входят оксиды азота, образующиеся из химически связанного азота топлива (печное топливо, мазут, природный газ). Топливный азот через радикалы частично окисляется до оксидов азота. На отделение атомов азота от элементов топлива затрачивается в 1,5...4,0 раза меньше энергии, чем на диссоциацию молекулы азота из воздуха. Вследствие малой энергии активации образование NO происходит при относительно низкой температуре [4; 8]. Скорость образования NO_x из азота топлива имеет слабую зависимость от температуры среды и обнаруживается уже в начальной части факела при температуре около 1000 К [4; 9]. При этом влияние концентрации кислорода на образование NO_x более существенно – оно проявляется примерно в квадратичной зависимости [4]. Сравнительный анализ зависимостей концентрации оксидов азота в дымовых газах котла типа ДКВр 6,5-13ГМ от влагосодержания эмульсии (рис. 2), приведенный в [2], позволяет качественно оценить влияние времени выгорания капель топлива в факеле котла на уровень образования NO_x .

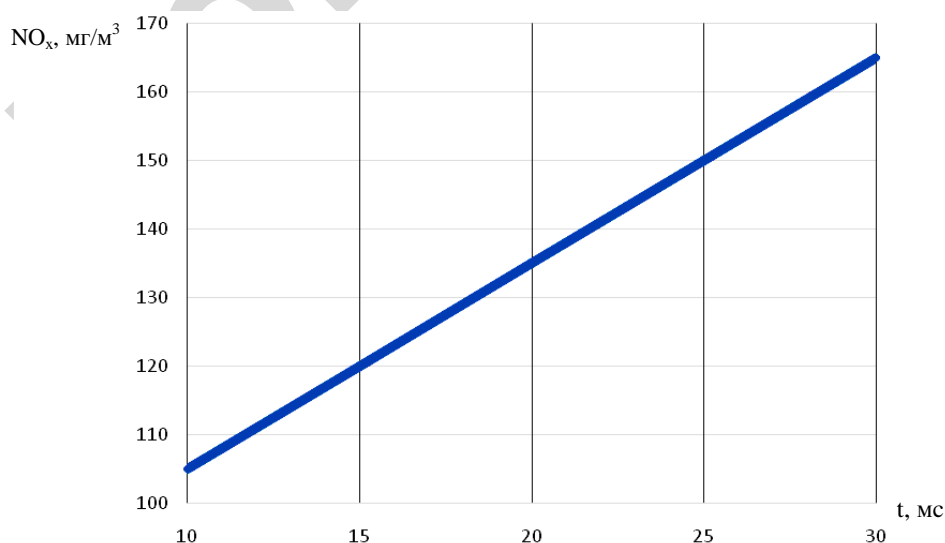


Рисунок 2 – Зависимость содержания оксидов азота NO_x в дымовых газах при сжигании водотопливной эмульсии от времени t выгорания капель в факеле котла [2]

Влага при высокой температуре во время сжигания водотопливной эмульсии вскипает и разрывает капли в факеле котла. При «микровзрывах» диаметр образовавшихся капель достигает 2...5 мм, что увеличивает площадь поверхности испарения, улучшает тепло- и массообмен в факеле пламени и интенсифицирует процесс сжигания топлива. Капля эмульсии диаметром 2 мм и содержанием воды 30% сгорает, например, за 2,8 с, а капля мазута – за 3,7 с, тем самым сокращается время пребывания продуктов горения в высокотемпературной зоне топki котла, что приводит к снижению концентрации NO_x .

При увеличении влагосодержания топливной смеси уменьшается относительная длина факела L_b/L_0 (рис. 3), где L_b – длина факела с использованием водотопливной эмульсии; L_0 – длина факела при сгорании обезвоженного топлива. Дробление капель эмульсии парами воды приводит к тому, что осколки капель разлетаются в разные стороны и поперечные размеры факела увеличиваются при одновременном сокращении относительной длины факела, а объем факела практически не изменяется. Уменьшение длины факела ведет к уменьшению времени пребывания продуктов сгорания в высокотемпературной зоне. В результате образование оксидов азота NO_x в дымовых газах снижается.

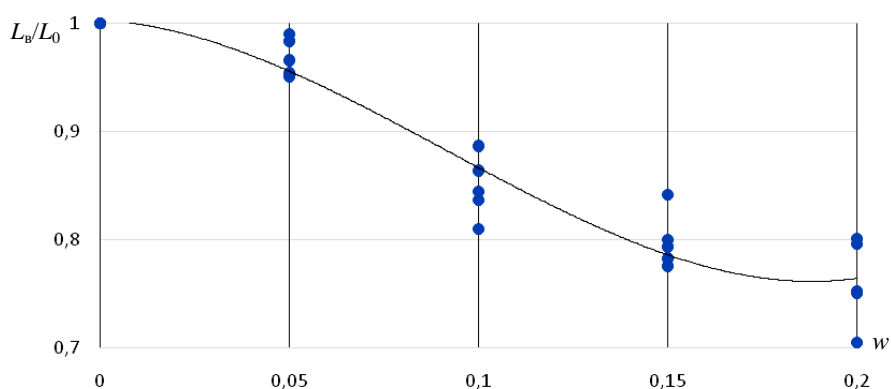


Рисунок 3 – Зависимость относительной длины факела L_b/L_0 от влагосодержания эмульсии w

При выборе вида функциональной зависимости для составления уравнения регрессии использован геометрический метод выбора функциональной зависимости. На координатной плоскости были нанесены точки, соответствующие выборке. В результате, в качестве наиболее подходящего вида параметрической функциональной зависимости выбрана полиномиальная (кубическая). Уравнение регрессии имеет вид:

$$L_b/L_0 = 63,2w^3 - 18,463w^2 - 0,189w + 1,0031,$$

где w – влагосодержание, доля единицы.

Адекватность уравнения регрессии была проверена с помощью критерия Фишера при уровне значимости 5%. Так как расчетное значение получилось больше табличного, уравнение регрессии можно считать пригодным для практического использования.

Добавление к топливу, сжигаемому в котельных установках, мелкодисперсной эмульсии на основе отработавших нефтесодержащих продуктов и растворов технических моющих средств позволяет не только утилизировать эти вещества, но и, повысив влагосодержание сжигаемого топлива, тем самым уменьшив температуру факела (рис. 4), снизить содержание оксидов азота NO_x в дымовых газах.

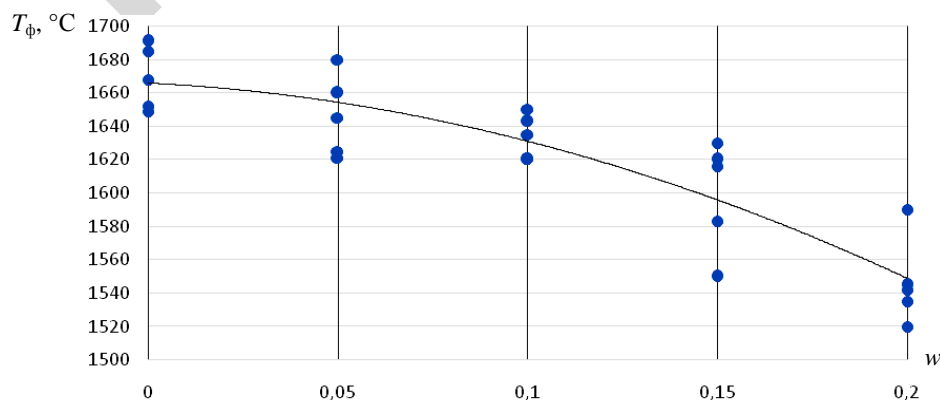


Рисунок 4 – Изменение температуры факела T_f от влагосодержания w

Содержание 10% воды в эмульсии от объема смеси обуславливает снижение температуры факела примерно на 30...50 °С, а при содержании воды 20% – на 100...150 °С.

Получено следующее квадратичное уравнение регрессии:

$$T_{\phi} = -2354,3w^2 - 112,34w + 1665,5,$$

где T_{ϕ} – температура факела, °С.

Таким образом, на основе результатов выполненных теоретических и экспериментальных исследований можно сделать следующие *выводы*:

- увеличение влагосодержания топлива сжигаемого в котельных установках за счет использования в качестве добавки к топливу мелкодисперсной эмульсии на основе отработавших нефтесодержащих продуктов и растворов технических моющих средств позволило снизить содержание оксидов азота в дымовых газах котла на 24...45 %;

- снижение концентрации оксидов азота достигнуто за счет сокращения времени горения влагосодержащего топлива, уменьшения длины факела и снижения температуры факела по сравнению со временем горения обезвоженного топлива.

Закключение. Проведенные исследования позволили оптимизировать технологию сжигания топлива в котельных установках с добавлением эмульсии, приготовленной на основе отработавших нефтесодержащих продуктов и растворов технических моющих средств ударными волнами, возникающими при работе пневматического излучателя. Это не только снижает концентрацию оксидов азота в дымовых газах котельных установок, но и решает проблему охраны труда и здоровья работников предприятий от воздействия отработавших нефтесодержащих продуктов и растворов технических моющих средств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дронченко, В.А. Рециклинг жидких производственных отходов, содержащих нефтепродукты / В.А. Дронченко // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: тр. второй науч.-техн. конф.; под ред. А.И. Свириденка. Ч. II. – Гродно, 1997. – С. 308–311.
2. Иванов, В.П. Утилизация сточных вод с нефтесодержащими отходами эмульгированием и сжиганием / В.П. Иванов, В.А. Дронченко // Вестн. Белорус. гос. с.-х. акад. – 2015. – № 4. – С.141–146.
3. Зельдович, Я.Б. Окисление азота при горении / Я.Б. Зельдович, П.Я. Солодовников, Д.А. Франк-Камецкий. – М.–Л.: Наука, 1977. – 145 с.
4. Кривоногов, Б.М. Повышение эффективности сжигания газа и охрана окружающей среды / Б.М. Кривоногов. – Л.: Недра, 1986. – 280 с.
5. Охрана окружающей среды: учеб. для вузов / Я.Д. Вишняков [и др.]; под ред. Я.Д. Вишнякова. – М.: Академия, 2013. – 286 с.
6. Фрумин, Г.Т. Загрязнение атмосферного воздуха в крупных городах России и риск здоровью / Г.Т. Фрумин // Экологическая химия. – 2002. – № 2. – С. 73–77.
7. Скворцов, Л.А. Промышленная теплоэнергетика и экология: учеб. пособие / Л.А. Скворцов, Г.Н. Матвеева, Б.К. Сенечкин. – Магнитогорск: Изд-во МГТУ, 2002. – 48 с.
8. Flame structure and stabilization mechanisms in a stagnation-point reverse-flow combustor / Mohan K. Bobba [et al.] (Georgia Institute of Technology, Atlanta) // Trans. ASME. J. Eng. Gas Turbines and Power. – 2008. – V. 130, № 3. – P. 031505/1–031505/8.
9. Hernandez, R. Flame imaging as a diagnostic tool for industrial combustion / R. Hernandez, J. Ballester // Combustion and Flame. – 2008. – V. 155, № 3. – P. 509–528.

Поступила 17.12.2015

REDUCTION OF EMISSIONS OF NITROGEN OXIDES WHILE WORKING IN BOILER PLANTS

V. SEMENOV, V. DRONCHENKO

Discusses the acute problem of air pollution while working in boiler plants – reduction of NO_x emissions. The conducted research allowed to obtain the dependences of the relative change of length and temperature of the plume of the moisture content of the fuel. Recommendations for reducing the formation of nitrogen oxides during combustion of the fuel with the addition of the emulsion derived from spent oil-containing products with the help of shock waves arising from the operation of the pneumatic transducer.

Keywords: boiler installations, emissions of nitrogen oxides, length and temperature of the torch, emulsion, pneumatic transducer.